

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-237611

(43)Date of publication of application : 23.08.2002

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

H01M 14/00

(21)Application number : 2001-033416

(71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD

(22)Date of filing : 09.02.2001

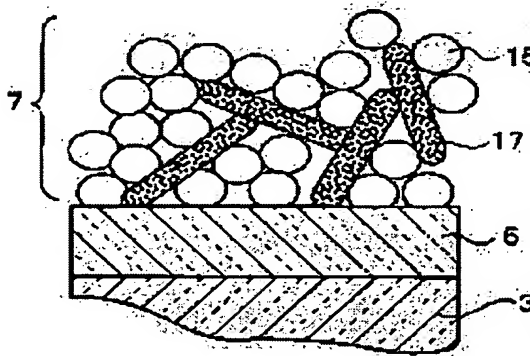
(72)Inventor : SEKIGUCHI TAKASHI
KOJIMA KATSUNORI
OGAWA YOICHI
YAMAGATA SATOSHI

(54) PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a novel photoelectric conversion element which has low resistance loss and can attain high photoelectric conversion rate.

SOLUTION: This photoelectric conversion element is provided at least with an element, in which a semiconductor layer is adhered to is one surface, a pair of electrodes which face the semiconductor layer of the electrode, and an electrolyte layer which is arranged between the semiconductor layer of the electrode and the paired electrodes, and conductive particles having a thin and long shape are mixed in semiconductor particles constituting the semiconductor layer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.08.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.10.2007

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-237611

(P 2 0 0 2 - 2 3 7 6 1 1 A)

(43) 公開日 平成14年 8 月 23 日 (2002. 8. 23)

(51) Int. Cl. 7

H01L 31/04

H01M 14/00

識別記号

F I

H01M 14/00

H01L 31/04

テーマコード (参考)

P 5F051

Z 5H032

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全10頁)

(21) 出願番号 特願2001-33416 (P 2001-33416)

(22) 出願日 平成13年 2 月 9 日 (2001. 2. 9)

(71) 出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅 1 丁目 1 番88号

(72) 発明者 関口 隆史

大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番88号 日立マクセル株式会社内

(72) 発明者 児島 克典

大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番88号 日立マクセル株式会社内

(74) 代理人 100079555

弁理士 梶山 佑是 (外 1 名)

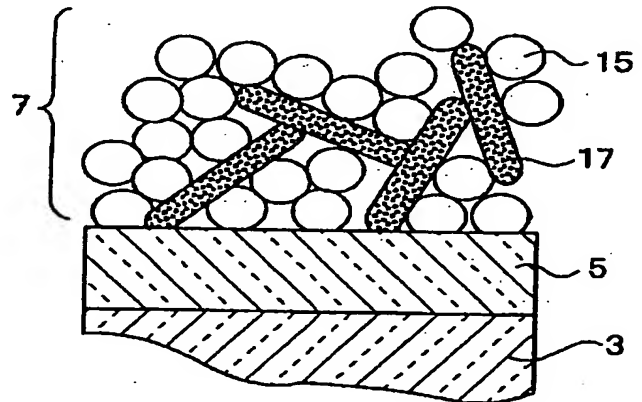
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電変換素子

(57) 【要約】

【課題】 低抵抗損失を有し、高い光電変換率を達成できる新規な光電変換素子を提供する。

【解決手段】 少なくとも、一方の面上に半導体層が被着された電極と、この電極の前記半導体層と対峙する対電極と、該電極の前記半導体層と対電極との間に配置された電解質層を有する光電変換素子において、前記半導体層を構成する半導体粒子間に細長い形状の導電性粒子を混在させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、一方の面上に半導体層が被着された電極と、この電極の前記半導体層と対峙する対電極と、該電極の前記半導体層と対電極との間に配置された電解質層を有する光電変換素子において、前記半導体層が増感色素担持半導体粒子と細長い形状の導電性粒子とから構成されていることを特徴とする光電変換素子。

【請求項2】 前記細長い形状の導電性粒子の長軸と短軸との平均軸比が5～50の範囲内であることを特徴とする請求項1に記載の光電変換素子。

【請求項3】 前記細長い形状の導電性粒子の短軸の外径が1nm～20μmの範囲内であることを特徴とする請求項1に記載の光電変換素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は光電変換素子に関する。更に詳細には、本発明は電解液の液漏れが起き難い改良された構造を有する光電変換素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 太陽電池はクリーンなエネルギー源として大きく期待されており、すでにpn接合型太陽電池などが実用化されている。一方、光励起状態の化学反応を利用して電気エネルギーを取り出す光化学電池は多くの研究者によって開発されているが、実用化に関して言えば、すでに実績の高いpn接合型太陽電池には遙かに及ばなかった。

【0003】 従来の光化学電池の中で、増感剤と電子受容体からなる酸化還元反応を利用したタイプが知られている。例えば、チオニン色素と鉄(II)イオンを組み合わせた系などがある。また、本多-藤嶋効果の発見以来、金属やその酸化物の光電荷分離を利用した光化学電池も知られている。

【0004】 半導体が金属と接触した場合、金属と半導体の仕事関数の関係によりショットキー接合ができるが、半導体と溶液が接している時も同様な接合ができる。例えば、溶液中に $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 、 I^-/I_2 、 Br^-/Br_2 、ヒドロキノン/キノンなどの酸化還元系が含まれている時、n型半導体を溶液に浸けると半導体の表面付近の電子が溶液中の酸化剤へ移動し平衡状態に達する。その結果、半導体の表面付近は正に帯電し電位勾配が生じる。これにともない半導体の伝導帯および価電子帯にも勾配が生じる。

【0005】 酸化還元溶液に浸けた半導体電極の表面に光を照射すると、半導体のバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光が吸収され、表面付近で伝導帯に電子を、価電子帯に正孔を生成する。伝導帯に励起された電子は上述した半導体の表面付近に存在する電位勾配により半導体内部へ伝達され、一方、価電子帯に生成された正孔

は酸化還元溶液中の還元体から電子を奪う。

【0006】 酸化還元溶液に金属電極を浸して金属電極と半導体間で回路を作ると、正孔に電子を奪われた還元体は溶液中を拡散して金属電極から電子を受け取り、再び還元される。このサイクルを繰り返し、半導体電極は負極として、金属電極は正極としてそれぞれ働き、外部へ電力を供給することができる。したがって、光起電力は酸化還元溶液の酸化還元準位と半導体中のフェルミ準位との差になる。

【0007】 光起電力を大きくするためには、①酸化還元準位の低い、すなわち酸化力の強い酸化還元溶液を用いること、②酸化還元準位と半導体中のフェルミ準位との間に大きな差を作り出せる、すなわちバンドギャップの大きい半導体を用いることである。

【0008】 しかしながら、酸化還元溶液の酸化力があまり大きすぎると半導体自身の表面に酸化膜を形成し、光電流は短時間のうちにストップする。また、バンドギャップについては、一般にバンドギャップが3.0eV以下さらには2.0eV以下の半導体は光電変換の際に流れる電流により溶液中に溶解しやすい問題がある。例えば、n-Siは水中の光照射で表面に不活性な酸化物被膜を形成し、n-GaAsやn-CdSは酸化的に溶解する。

【0009】 これらの問題を解決するために、半導体に保護膜を被覆する工夫が試みられており、正孔輸送特性を有するポリピロールやポリアニリン、ポリチオフェンなどのp型導電性高分子を半導体の保護膜に使用する工夫が提案されている。しかしながら耐久性に問題があり、せいぜい数日程度しか安定しなかった。

【0010】 光溶解の問題を解決するために、バンドギャップが3eV以上ある半導体の利用が考えられるが、強度のピークが2.5eV付近にある太陽光を効率よく吸収するには大きすぎる。そのため、太陽光のうち紫外部しか吸収できず、大部分を占める可視域を全く吸収せず、光電変換効率は極めて低くなる。

【0011】 可視光域の有効利用とバンドギャップの大きな半導体の光安定性を両立させるために、半導体のバンドギャップより小さい長波長側の可視光を吸収する増感色素を半導体に担持させた色素増感太陽電池が知られている。従来の半導体を用いた湿式太陽電池と異なるところは、色素に光を照射して電子が励起され、励起電子が色素から半導体へ移動する光電荷分離過程である。

【0012】 色素増感太陽電池は光合成と関連づけてとらえられることが多い。当初、色素としては光合成と同様にクロロフィルが考えられていたが、絶えず新しい葉緑素と交換される自然のクロロフィルと違い、太陽電池に用いる色素では安定性の面で問題があり、また、太陽電池としての光電変換効率も0.5%に満たないものであった。自然界の光合成の過程をそのまま模倣し、太陽電池を構成することは非常に困難である。

【0013】このように、色素増感太陽電池は、光合成からヒントを得て長波長の可視光を吸収しようというものであるが、実際には電子の伝導機構が複雑になったため、却って損失の増大が問題となった。固体の太陽電池では、光を吸収する層を厚くすれば吸収効率は上げることができる。しかしながら、色素増感太陽電池に関しては、半導体電極に電子を注入できるのは表面上の単分子層のみである。そのため無駄な光の吸収をなくすために、半導体表面上の色素は単分子層とすることが望ましい。

【0014】しかも励起された色素内の電子が効率的に半導体内に注入されるためには、半導体表面と化学的に結合していることが好ましい。例えば、酸化チタンに関しては、半導体表面と化学的に結合するために、色素にカルボキシル基があることなどが重要である。

【0015】この点に関して、重要な改善をしたのはFujihiraらのグループである。彼らはローダミンBのカルボキシル基が SnO_2 表面の水酸基とエステル結合することにより、光電流が従来の吸着法の10倍以上になったことを1977年に雑誌Natureに報告している。これは従来のアミド結合よりエステル結合の方が色素内で光のエネルギーを吸収した電子の存在する π 軌道が半導体の表面に近いめとしている。

【0016】しかしながら、半導体に電子を有効に注入できたとしても伝導帯内にある電子は、色素の基底準位と再結合する可能性や、酸化還元物質と再結合する可能性などがある。このような問題点があったため、電子注入について上記の改善にも関わらず光電変換効率は低いままであった。

【0017】以上のように、従来の色素増感太陽電池の大きな問題点として、半導体表面に単層で担持された増感色素しか半導体へ電子を注入することができないことである。すなわち、これまで半導体電極によく用いられていた単結晶や多結晶半導体は、表面が平滑で内部に細孔を持たず、増感色素が担持される有効面積は電極面積に等しく、増感色素の担持量が少ない。

【0018】従って、このような電極を用いた場合、その電極に担持された単分子層の増感色素は最大吸収波長でも入射光の1%以下しか吸収できず、光の利用効率が極めて悪くなる。光捕集力を高めるために増感色素を多層にする試みも提案されているが、概して十分な効果が得られていない。

【0019】グレッツェル等は、このような問題を解決する手段として、酸化チタン電極を多孔質化し、増感色素を担持させ、内部面積を著しく増大させた（例えば、特許2664196号）。ソル・ゲル法によりこの酸化チタン多孔質膜を作製し、膜のポロシティは約50%ほどであり、非常に高い内部表面積を有するナノ多孔性構造が形成されている。たとえば、8 μm の膜厚ではラフネス

合)は約720にも達する。この表面を幾何学的に計算すると、増感色素の濃度は $1.2 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$ に達し、実に、最大吸収波長で入射光の約98%が吸収されることになる。

【0020】このグレッツェル・セルとも呼ばれる新しい色素増感太陽電池は、上述の酸化チタンの多孔質化による増感色素の飛躍的な担持量の増大と、太陽光を効率よく吸収しかつ半導体への電子注入速度が著しく速い増感色素の開発した点が大きな特徴である。

10 【0021】グレッツェルらは、色素増感太陽電池のためにビス(ビビリジル)Ru(II)錯体を開発した。そのRu錯体は一般式 $\text{Ru}(\text{II})\text{X}_2\text{bis}(2,2'\text{-ビビリジル-4,4'-ジカルボキシレート})$ の構造を持つ。Xは Cl- 、 CN- 、 SCN- である。これらについて蛍光、可視光吸収、電気化学的および光酸化還元的挙動について系統的な研究が行われた。これらのうち、シス(ジイソシアネート)-ビス(2,2'-ビビリジル-4,4'-ジカルボキシレート)Ru(II)は、太陽光吸収剤および色素増感剤として格段に優れた性能を持つことが示された。

20 【0022】この色素増感剤の可視光吸収は、金属から配位子への電荷移動遷移である。また、配位子のカルボキシル基は表面のTiイオンに直接配位して、色素増感剤と酸化チタンの間に密接な電子的接触を形成している。この電子的な接触により、色素増感剤から酸化チタンの伝導帯への電子注入が1ピコ秒以下の極めて速い速度で起こり、その逆方向の酸化された色素増感剤による酸化チタンの伝導帯へ注入された電子の再捕獲はマイクロ秒のオーダーで起こるとされている。この速度差が光励起電子の方向性を生み出し、電荷分離が極めて高い効率で行われる理由である。そして、これがpn接合面の電位勾配により電荷分離を行うpn接合太陽電池との違いであり、グレッツェル・セルの本質的な特徴である。

30 【0023】グレッツェル・セルの構成はフッ素ドープした酸化スズの透明導電膜をコーティングした導電ガラス基板2枚の間に、酸化還元対を含む電解質溶液を封入したサンドイッチ型のセルである。ガラス基板の一方は、透明導電膜上にコロイド状の酸化チタン超微粒子から構成される多孔質膜を積層し、さらに増感色素を吸着させて作用電極としたものである。他方は、透明導電膜上に少量の白金をコーティングして対極としたものである。2枚のガラス基板の間にスペーサを挟み、その間のごくわずかの隙間に毛細管現象を利用して電解質溶液を注入する。電解質溶液は、エチレンカーボネートとアセトニトリルの混合溶媒を使用し、ヨウ化テトラ-n-プロピルアンモニウムとヨウ素を溶質としたもので、 $\text{I}^-/\text{I}^{\cdot+}$ の酸化還元対を含む。対極にコーティングされた白金はこの酸化還元対の $\text{I}^{\cdot+}$ を I^- に陰極還元する触媒作用がある。

50 【0024】グレッツェル・セルの動作原理は、基本的

に従来の半導体を用いた湿式太陽電池と変わらない。ただし、グレッツェル・セルのような多孔質電極のどの部分においても光電荷分離応答が均一かつ効率的に行われるのは、主に電解質層が液体であるためである。すなわち、色素担持多孔質電極を溶液に浸すだけで溶液が均一に多孔質内に拡散し、理想的な電気化学的界面を形成できるからである。

【0025】グレッツェル・セルの特徴は酸化チタンの超微粒子を使ってラフネスファクターを格段に向上させ、増感色素担持量を大きくしたことである。その結果、従来の色素増感太陽電池より高い光電変換効率を実現している。従って、より高い光電変換効率を目指すには、ラフネスファクターを一層大きくすることや、酸化チタンの多孔質膜の膜厚を大きくすることなどが考えられる。

【0026】しかしながら、ラフネスファクターを大きくすることは、超微粒子間が点接触で結合することになり、接触抵抗が急激に増加する問題がある。また、膜厚を厚くすると、酸化チタン中の電子の移動距離が長くなり、金属より導電率の低い酸化チタン中では抵抗による損失あるいは再結合による損失が大きくなる問題が生じる。すなわち、酸化チタンの超微粒子を使った多孔質膜の作製では、電気伝導性の劣る酸化チタンを使用しているため、多孔質膜の電気伝導を改善することは困難であった。

【0027】この問題を解決するために、例えば、特開平10-290018号公報には、図3に示されるような、半導体層36を構成する色素増感半導体粒子38の間に球形の導電性粒子39を混合させることにより半導体層36の導電性を保持する方法が記載されている。しかし、この方法では、入射光により励起した電子は、色素増感半導体粒子38と導電性粒子39との混合膜を移動する際、伝導度が高い導電性粒子39にトラップされ、電子移動の妨げになることが考えられ、変換効率の向上が期待できない。

【0028】また、特開平10-112337号公報には、金属表面を陽極酸化させ、表面を多孔質化した金属酸化物で被覆することで、導電基板と酸化膜の一体構造を取り、その界面での電気抵抗を低減させる方法が記載されている。ただし、この方法を使用する場合は、必ず金属チタンを基材として使用しなければならないという制限があり、コスト上昇が懸念される。

【0029】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、低抵抗損失を有し、高い光電変換率を達成できる新規な光電変換素子を提供することである。

【0030】

【課題を解決するための手段】前記課題は、少なくとも、一方の面上に半導体層が被着された電極と、この電極の前記半導体層と対峙する対電極と、該電極の前記半

導体層と対電極との間に配置された電解質層を有する光電変換素子において、前記半導体層を構成する半導体粒子間に細長い形状の導電性粒子を混在させることにより解決される。

【0031】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しながら本発明の光電変換素子の一例について具体的に説明する。図1は本発明の光電変換素子の一例の概要断面図である。図示されているように、本発明の光電変換素子1は、基板3の一方の表面に形成された電極5を有する。この電極5の一方の表面には色素増感半導体層7が形成されている。更に、この色素増感半導体層7に対峙して対電極9が存在する。対電極9は別の基板11の一方の表面に形成されている。色素増感半導体層7と対電極9との間には電解質層13が存在する。

【0032】基板3及び11としては、ガラス又はプラスチックなどを使用できる。プラスチックは可撓性なので、柔軟性を必要とする用途に適する。基板3は光入射側基板として機能するので透明であることが好ましい。一方、基板11は透明でも、不透明でもよいが、両側の基板から光を入射させることができるので、透明であることが好ましい。

【0033】基板3の一方の面に成膜される電極5は、金属そのものか、またはガラスもしくはプラスチック上に導電剤層を有するものである。好ましい導電剤としては金属（例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等）、炭素、もしくは導電性の金属酸化物（インジウム-錫複合酸化物、フッ素をドーブした酸化錫等）が挙げられる。

【0034】電極5は、表面抵抗が低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲としては $50\Omega/\square$ 以下であり、より好ましくは $30\Omega/\square$ 以下である。下限に特に制限はないが、通常 $0.1\Omega/\square$ である。

【0035】電極5は、光透過率が高い程よい。好ましい光透過率としては50%以上であり、より好ましくは80%である。電極5としてはガラスもしくはプラスチック上に導電剤層を有するものが好ましい。電極5の膜厚は $0.1\sim 10\mu\text{m}$ が好ましい。電極5の膜厚が $0.1\mu\text{m}$ 未満の場合、均一な膜厚の電極膜を形成することが困難になる。一方、膜厚が $10\mu\text{m}$ 超の場合、光透過性が低下し、十分な光が色素増感半導体層7に入射されなくなる。透明電極5を使用する場合、光は色素増感半導体層7が被着される側の電極5から入射させることが好ましい。

【0036】対電極9は光電変換素子1の正極として機能し、前記の色素増感半導体層7が被着される側の電極5と同義である。本発明における光電変換素子1の対電極9としては、光電変換素子1の正極として効率よく作用するために、電解質の還元体に電子を与える触媒作用を有する素材が好ましい。このような素材は例えば、金

属(例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等)、グラファイト、もしくは導電性の金属酸化物(インジウム-錫複合酸化物、フッ素をドーブした酸化錫等)などである。これらのうち、白金やグラファイトなどが特に好ましい。対電極9が配設される側の基板11は、対電極9の被着面側に透明導電膜(図示されていない)を有することもできる。この透明導電膜は例えば、前記の電極5と同じ材料から成膜することができる。この場合、対電極9も透明であることが好ましい。

【0037】図2は図1に示された光電変換素子1の基板3側に被着された色素増感半導体層7の部分拡大断面図である。図示されているように、色素増感半導体層7は、その表面に増感色素(図示されていない)を担持した半導体粒子15と、この半導体粒子15の間に混在された細長形状の導電性粒子17とから構成されている。

【0038】本発明者らの研究によれば、半導体層7と電極5との界面における抵抗が光電変換素子1全体の抵抗損失増大に寄与していることが発見された。すなわち、優れた光電変換素子を得るためには、半導体層7と電極5との接触面積を大きくし、その界面における抵抗を低減することが有効であることを発見した。半導体層7と電極5との接触面積を大きくすることにより、半導体層7と電極5との接触面積を増加させることが有効である。本発明では、電極表面積を増加させる手段として、図2に示されるような細長形状の導電性粒子17を使用する。この細長形状の導電性粒子17を使用することにより、導電性粒子17同士及び導電性粒子17と電極5とが接触した状態を創出することができる。その結果、半導体層7と電極5との接触面積が増大し、半導体層7と電極5との界面における抵抗が低減され、優れた光電変換効率を達成することができる。図3に示されるような従来技術では、色素増感半導体粒子38の間に混在された球形の導電性粒子39が孤立してしまい、目的とした所期の効果が得られない。

【0039】細長形状の導電性粒子17は例えば、針状又は棒状などの長軸と短軸の長さが異なる形状のものである。長軸と短軸との平均軸比は5以上50以下であることが好ましい。平均軸比が5未満の場合、半導体粒子15の間に混在された導電性粒子17同士が接触することなく、また、電極5と接触することも無く、電気的に孤立しがちになる。一方、平均軸比が5以上になると、半導体粒子15の間に混在された導電性粒子17同士及び導電性粒子17と電極5が互いに接触し、電気的導通が極めて良好となる。その結果、半導体層7と電極5との界面における抵抗を減少させ、優れた光電変換特性が得られる。一方、平均軸比が50超になると、細長形状の導電性粒子17と半導体粒子15とを均一に混合してペーストを作製する際に、細長形状導電性粒子17が機

械的に破壊されて、軸比の小さい、すなわち平均軸比が5未満の導電性粒子が発生する可能性が生じるので好ましくない。平均軸比が50以下であれば、半導体粒子との機械的混合による破壊を小限に抑えることができる。平均軸比は5~50の範囲内であることが好ましい。

【0040】また、導電性粒子の短軸の外径としては、1nm以上20 μ m以下であることが好ましい。導電性粒子の短軸の外径を1nm以上とすることで、導電粒子と半導体粒子とを均一に混ぜ合わせたペーストを作製する際に針状粒子が機械的に破壊され軸比の小さい導電性粒子が発生することもなく、半導体層と電極との界面における抵抗を減少させ優れた光電変換特性が得られる。また、導電性粒子の短軸の外径を20 μ m以下とすることで、針状導電粒子添加に伴う半導体層における単位体積当たりの半導体表面積の減少を抑制でき、優れた光電変換特性が得られる。

【0041】本発明で使用される細長形状の導電性微粒子17としては光透過性であるものが好ましい。細長形状の導電性微粒子17が光透過性であると、半導体粒子15に担持された増感色素(図示されていない)に照射される光量が増大し、十分な光電子が生成されるという利点がある。しかし、場合によっては、細長形状の導電性微粒子17として光不透過性のものも使用できる。このような光透過性導電性微粒子としては、例えば、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化珪素、三酸化インジウム、三酸化ストロンチウムなどから選ばれた一種または二種以上の結晶性金属酸化物、あるいはこれらの複合酸化物の微粒子が挙げられる。例えば、酸化スズを主成分とし、1~20mol%の三酸化ストロンチウムや酸化アンチモンなどを含有した微粒子は有効な複合酸化物導電材の例である。また、硫酸バリウムやほう酸アルミニウムを芯材として、この芯材に酸化スズやドーパント処理した酸化スズ、ITO(Indium tin Oxide)などでコーティングした三井金属鉱業社製のバストランが挙げられる。さらに、金属微粒子も光透過性を有するならば、本発明の光電変換素子における細長形状導電性粒子として使用することができる。細長形状導電性粒子の体積抵抗率は10⁷ Ω -cm以下、好ましくは10⁵ Ω -cm以下、特に好ましくは10³ Ω -cm以下である。この時の下限値には特に制限はないが、通常10³ Ω -cm程度である。細長形状導電性粒子の抵抗率は特に拘るわけではないが、電極5と同等の抵抗率であることが好ましい。

【0042】増感色素担持半導体粒子15と細長形状導電性粒子17とを適当な溶剤と共に、公知慣用の混合手段(例えば、ホイール形混練機、ボール形混練機、ブレード形混練機、ロール形混練機、乳鉢、搗潰(らいかい)機、コロイドミル、オムニミキサ、スイングミックス、電磁ミキサ等)を用いて混合することにより半導体粒子15と細長形状導電性粒子17との混合ペースト又はスラリーを得ることができる。溶剤としては、例え

ば、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、N-ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリクレン、プロピレンジクロライドなどを適宜使用することができる。水系溶剤及び非水系溶剤のどちらも使用できる。このようにして得られた混合ペースト又はスラリーを公知慣用の方法（例えば、ドクターブレードやバーコートなどの使う塗布方法や、スプレー法、ディップコーティング法、スクリーン印刷法、スピンコート法など）により、電極5を有する基板3の表面に塗布し、その後、400℃～600℃の範囲内の温度で加熱焼結して色素増感半導体層7を形成することができる。

【0043】色素増感半導体層7の膜厚は0.1μm～100μmの範囲内であることが好ましい。色素増感半導体層7の膜厚が0.1μm未満の場合には、十分な光電変換効果が得られない可能性がある。一方、膜厚が100μm超の場合には、可視光および近赤外光に対する透過性が著しく悪化するなどの不都合が生じるので好ましくない。半導体層7の膜厚の一層好ましい範囲は、1μm～50μmであり、特に好ましい範囲は5μm～30μmであり、最も好ましい範囲は10μm～20μmである。

【0044】色素増感半導体層7において使用する半導体粒子としては、Cd、Zn、In、Pb、Mo、W、Sb、Bi、Cu、Hg、Ti、Ag、Mn、Fe、V、Sn、Zr、Sr、Ga、Si、Crの酸化物、SrTiO₃、CaTiO₃のようなペロブスカイト、または、CdS、ZnS、In₂S₃、PbS、Mo₂S、WS₂、Sb₂S₃、Bi₂S₃、ZnCdS₂、Cu₂Sの硫化物、CdSe、In₂Se₃、WSe₂、HgS、PbSe、CdTeの金属カルコゲナイド、その他GaAs、Si、Se、Cd₃P₂、Zn₃P₂、InP、AgBr、PbI₂、HgI₂、BiI₃が好ましい。または、前記半導体から選ばれる少なくとも一種以上を含む複合体、例えば、CdS/TiO₂、CdS/AgI、Ag₂S/AgI、CdS/ZnO、CdS/HgS、CdS/PbS、ZnO/ZnS、ZnO/ZnSe、CdS/HgS、CdS_x/CdSe_{1-x}、CdS_x/Te_{1-x}、CdSe_x/Te_{1-x}、ZnS/CdSe、ZnSe/CdSe、CdS/ZnS、TiO₂/Cd₃P₂、CdS/CdSeCd₃P₂、Zn₃P₂/S、CdS/HgS/CdSが好ましい。

【0045】また、この半導体粒子に担持させる増感色素としては、従来の色素増感型光電変換素子で常用される色素であれば全て使用できる。このような色素は当業者に公知である。このような色素は例えば、RuL₂(H₂O)₂タイプのルテニウム-シス-ジアクア-ビピリジル錯体又はルテニウム-トリス(RuL₃)、ルテニウム-ビス(RuL₂)、オスニウム-トリス(OsL₃)、オスニウム-ビス(OsL₂)タイプの遷移金属錯体若しくは、亜鉛-テトラ(4-

カルボキシフェニル)ポルフィリン、鉄-ヘキサシアニド錯体、フタロシアニンなどが挙げられる。有機色素としては、9-フェニルキサンテン系色素、クマリン系色素、アクリジン系色素、トリフェニルメタン系色素、テトラフェニルメタン系色素、キノン系色素、アゾ系色素、インジゴ系色素、シアニン系色素、メロシアニン系色素、キサンテン系色素などが挙げられる。この中でもルテニウム-ビス(RuL₂)誘導体が好ましい。

【0046】半導体粒子へ増感色素を担持させる方法としては、当業者に公知の任意の方法を使用することができる。例えば、特願平2000-092803号明細書に記載されているように、半導体粒子内部に細孔を形成し、多孔質化させた半導体粒子に増感色素を担持させる方法が使用できる。この方法によれば、半導体粒子の外面の他、細孔内にも増感色素を担持させることができ、増感色素の担持量を増大させることができる。その結果、光電変換効率を増大させることができる。

【0047】本発明の光電変換素子1における電解質層13で使用される電解質としては、酸化体と還元体からなる一対の酸化還元系構成物質が溶媒中に含まれていれば、特に限定されないが、酸化体と還元体が同一電荷を持つ酸化還元系構成物質が好ましい。この明細書における、酸化還元系構成物質とは、酸化還元反応において、可逆的に酸化体及び還元体の形で存在する一対の物質を意味する。このような酸化還元系構成物質自体は当業者に公知である。本発明で使用できる酸化還元系構成物質は例えば、塩素化合物-塩素、ヨウ素化合物-ヨウ素、臭素化合物-臭素、タリウムイオン(III)-タリウムイオン(II)、水銀イオン(II)-水銀イオン(I)、ルテニウムイオン(III)-ルテニウムイオン(II)、銅イオン(II)-銅イオン(I)、鉄イオン(III)-鉄イオン(II)、バナジウムイオン(III)-バナジウムイオン(II)、マンガン酸イオン-過マンガン酸イオン、フェリシアン化物-フェロシアン化物、キノン-ヒドロキノ、フマル酸-コハク酸などが挙げられる。言うまでもなく、その他の酸化還元系構成物質も使用できる。中でも、ヨウ素化合物-ヨウ素が好ましく、ヨウ素化合物としては、ヨウ化リチウム、ヨウ化カリウム等の金属ヨウ化物、テトラアルキルアンモニウムヨード、ビリジニウムヨード等のヨウ化4級アンモニウム塩化合物、ヨウ化ジメチルプロピルイミダゾリウム等のヨウ化ジイミダゾリウム化合物が特に好ましい。

【0048】電解質を溶解するために使用される溶媒は、酸化還元系構成物質を溶解しイオン伝導性に優れた化合物が好ましい。溶媒としては水性溶媒及び有機溶媒の何れも使用できるが、酸化還元系構成物質をより安定するため、有機溶媒が好ましい。例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート化合物、酢酸メチル、プロピオン酸

10

20

30

40

50

メチル、ガンマーブチロラクトン等のエステル化合物、ジエチルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、1, 3-ジオキソシラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテル化合物、3-メチル-2-オキサゾリノン、2-メチルピロリドン等の複素環化合物、アセトニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル化合物、スルフォラン、ジメチルスルフォキシド、ジメチルフォルムアミド等の非プロトン性極性化合物などが挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いることもできるし、また、2種類以上を混合して併用することもできる。中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート化合物、3-メチル-2-オキサゾリノン、2-メチルピロリドン等の複素環化合物、アセトニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル化合物が特に好ましい。

【0049】電解質層13としては、液体、固体、あるいは、ゲル状電解質のいずれも使用することができる。特に光電変換効率の向上には液体電解質が好ましい。また、液体電解質を多孔質支持体（図示されていない）に充填することにより、電解質溶液の漏液を完全に防止することができる。

【0050】このような目的に使用可能な多孔質支持体は例えば、濾過フィルター（メンブランフィルタ）あるいは一次電池や二次電池などに用いられるセパレーター又は不織布などを好適に使用できる。特に、多孔質支持体面に対し法線方向に貫通した空隙をもつ場合、多孔質支持体自体が酸化還元対の移動を阻害する作用が少ないため高い光電変換効率を得られる。

【0051】多孔質支持体として使用される濾過フィルターの材質としては、ガラス繊維、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン類、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル類などからなるものが好ましい。

【0052】多孔質支持体として使用されるセパレーター又は不織布の材質としては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン類、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル類、ポリアミド類、ポリフェリレンスルフィド、ビニオン（塩化ビニルと酢酸ビニルの共重合体）、ポリイミド、ピニロン（アセタール化ポリビニルアルコール）などが好ましい。これらの材質のセパレーター又は不織布を単独でも、あるいは2種類以上の材質のセパレーター又は不織布を複合化して使用することもできる。ここで、「複合化した不織布」とは、上記2種類の材料をブレンド後に熔融紡糸／延伸したブレンド延伸型不織布、または上記2種類の材料の一方を芯とし、他方がその周囲を被覆してなる複合繊維（コンジュゲート型繊維）を熱融着してなる芯鞘構造型の不織布である。例えば、芯成分に高融点のポリプロピレンを用い、鞘成分に低融点のポリエチレンを用いた熱融着タイ

プの不織布がよく知られている。

【0053】多孔質支持体の厚みは半導体層5と対電極8との面間隔で規定される。しかし、一般的に、多孔質支持体の厚みは、1mm以下が好ましい。多孔質支持体の厚みが1mm超の場合、電解質層7中の酸化還元対の移動距離が長くなり、酸化還元対を媒介とした電子の授受反応が律速となり光電変換効率が低下する。

【0054】半導体層5と対電極8との空間を無くすことは、多孔質支持体による保持機構の働かない電解質層7部分を無くすことになり、そのこと自体は液漏れ防止および信頼性向上につながる。しかしながら、半導体層5と対電極8との空間を無くすために、その組立工程において両極を互いに強く押しつけ合うことは、半導体層5および対電極8を機械的に破壊し、光電変換効率を低下させる要因となることもある。そのため、半導体層5と対電極8との間には少なくとも1μm以上の間隔を設け、前記半導体層5および対電極8の機械的破壊を防ぐことが好ましい。従って、半導体層5と対電極8との間に設ける多孔質支持体の厚みとしては1μm以上とすることが好ましい。

【0055】本発明の半導体層5と対電極8との間の電解質層7を構成するために使用される多孔質支持体は、半導体層5と対電極8との間に充填される電解液の酸化還元対の移動を妨げないばかりか、これら電解液を液漏れしないように保持しなければならない。従って、本発明の多孔質支持体は、光電変換素子の形成に必要な電解液の酸化還元対の移動を妨げず、しかも、液漏れを起こさないように電解液を保持するのに必要十分なポロシティー（気孔率）を有しなければならない。

【0056】このため、本発明の光電変換素子1における電解質層7を構成するために多孔質支持体を使用する場合、その多孔質支持体としては、ポロシティー（気孔率）が30%～80%の範囲内である多孔質素材を使用することが好ましい。ポロシティーが30%より小さい多孔質支持体を用いた場合、多孔質支持体が酸化還元対の移動を妨げる効果が大きくなり、酸化還元対を媒介とした電子の授受反応が律速となり光電変換効率が低くなる。一方、ポロシティーが80%より大きい多孔質支持体を用いた場合、孔径が大きくなり、毛管作用による電解質溶液保持能力が低下し、十分な液漏れ抑制効果が得られなくなる。

【0057】

【実施例】つぎに、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0058】実施例1

界面活性剤を含む水とアセチルアセトンとの混合液（容量混合比＝20/1）中に酸化チタン粒子（日本アエロジル社製、P25、粒径20nm）を濃度約38wt%で、また導電性粒子（三井金属鉱業製、TYPE-V、

平均軸比8.0、短軸径1 μ m)を濃度約5wt%で分散させてスラリー液を調製した。次に、このスラリー液を厚さ1mmの導電性ガラス基板(旭硝子製、F-SnO₂, 10 Ω /sq)上に塗布し、乾燥し、得られた乾燥物を500℃で30分間、空气中で焼成し、基板上に厚さ10 μ mの多孔質酸化チタン膜を形成した。次に、この多孔質酸化チタン膜を設けた基板と共に、[Ru(4,4'-ジカルボキシル-2,2'-ビピリジン)₂-(NCS)₂]で表される増感色素溶液中に浸漬し、80℃で還流を行いながら色素吸着処理を行った。なお、粒径の測定は走査型電子顕微鏡(日立製S4000)を用いて行い、電子顕微鏡写真から任意に選んだ範囲内の100個の粒子の径の平均値をもって粒径とした。

【0059】前記のようにして得た半導体電極とその対極とにより電解液をはさみこみ光電変換素子を構成した。この場合、対極としては、白金を20nm厚さで蒸着した導電性ガラスを用いた。両電極間の距離は0.1mmとした。これは、光電変換素子の外周部に0.1mm厚のフィルムを挟み込むことで調整した。電解液としては、テトラプロピルアンモニウムヨード(0.46M)とヨウ素(0.6M)を含むエチレンカーボネートとアセトニトリルとの混合液(容量混合比=80/20)を用いた。

【0060】実施例2

界面活性剤を含む水とアセチルアセトンとの混合液(容量混合比=20/1)中に、酸化チタン粒子(日本アエロジル社製、P25、平均粒径20nm)を濃度約38wt%で、また、導電性粒子(平均軸比3.0、短軸径1 μ m)を濃度約5wt%で分散させてスラリー液を調製した。次に、このスラリー液を厚さ1mmの導電性ガラス基板(旭硝子製、F-SnO₂, 10 Ω /sq)上に塗布し、乾燥し、得られた乾燥物を500℃で30分間、空气中で焼成し、基板上に厚さ10 μ mの多孔質酸化チタン膜を形成した。次に、この多孔質酸化チタン膜を設けた基板と共に、[Ru(4,4'-ジカルボキシル-2,2'-ビピリジン)₂-(NCS)₂]で表される増感色素溶液中に浸漬し、80℃で還流を行いながら色素吸着処理を行った。

【0061】前記のようにして得た半導体電極とその対極とにより電解液をはさみこみ光電変換素子を構成した。この場合、対極としては、白金を20nm厚さで蒸着した導電性ガラスを用いた。両電極間の距離は0.1mmとした。これは、光電変換素子の外周部に0.1mm厚のフィルムを挟み込むことで調整した。電解液としては、テトラプロピルアンモニウムヨード(0.46M)とヨウ素(0.6M)を含むエチレンカーボネートとアセトニトリルとの混合液(容量混合比=80/20)を用いた。

【0062】実施例3

界面活性剤を含む水とアセチルアセトンとの混合液(容量混合比=20/1)中に酸化チタン粒子(日本アエロ

ジル社製、P25、粒径20nm)を濃度約38wt%で、また導電性粒子(平均軸比8.0、短軸径20 μ m)を濃度約3wt%で分散させてスラリー液を調製した。次に、このスラリー液を厚さ1mmの導電性ガラス基板(旭硝子製、F-SnO₂, 10 Ω /sq)上に塗布し、乾燥し、得られた乾燥物を500℃で30分間、空气中で焼成し、基板上に厚さ10 μ mの多孔質酸化チタン膜を形成した。次に、この多孔質酸化チタン膜を設けた基板と共に、[Ru(4,4'-ジカルボキシル-2,2'-ビピリジン)₂-(NCS)₂]で表される増感色素溶液中に浸漬し、80℃で還流を行いながら色素吸着処理を行った。

【0063】前記のようにして得た半導体電極とその対極とにより電解液をはさみこみ光電変換素子を構成した。この場合、対極としては、白金を20nm厚さで蒸着した導電性ガラスを用いた。両電極間の距離は0.1mmとした。これは、光電変換素子の外周部に0.1mm厚のフィルムを挟み込むことで調整した。電解液としては、テトラプロピルアンモニウムヨード(0.46M)とヨウ素(0.6M)を含むエチレンカーボネートとアセトニトリルとの混合液(容量混合比=80/20)を用いた。

【0064】比較例1

界面活性剤を含む水とアセチルアセトンとの混合液(容量混合比=20/1)中に酸化チタン粒子(日本アエロジル社製、P25、平均粒径20nm)を濃度約38wt%で分散させてスラリー液を調製した。次に、このスラリー液を厚さ1mmの導電性ガラス基板(旭硝子製、F-SnO₂, 10 Ω /sq)上に塗布し、乾燥し、得られた乾燥物を500℃で30分間、空气中で焼成し、基板上に厚さ10 μ mの多孔質酸化チタン膜を形成した。次に、この多孔質酸化チタン膜を設けた基板と共に、

[Ru(4,4'-ジカルボキシル-2,2'-ビピリジン)₂-(NCS)₂]で表される増感色素溶液中に浸漬し、80℃で還流を行いながら色素吸着処理を行った。

【0065】前記のようにして得た半導体電極とその対極とにより電解液をはさみこみ光電変換素子を構成した。この場合、対極としては、白金を20nm厚さで蒸着した導電性ガラスを用いた。両電極間の距離は0.1mmとした。これは、光電変換素子の外周部に0.1mm厚のフィルムを挟み込むことで調整した。電解液としては、テトラプロピルアンモニウムヨード(0.46M)とヨウ素(0.6M)を含むエチレンカーボネートとアセトニトリルとの混合液(容量混合比=80/20)を用いた。

【0066】比較例2

界面活性剤を含む水とアセチルアセトンとの混合液(容量混合比=20/1)中に酸化チタン粒子(日本アエロジル社製、P25、平均粒径20nm)を濃度約38wt%で、また、導電性粒子(三井金属鉱業製、TYPE-IV、平均軸比約1.1、粒径1.2 μ m)を濃度5wt

10

20

30

40

50

%で混合し、分散させてスラリー液を調製した。次に、このスラリー液を厚さ1mmの導電性ガラス基板（旭硝子製、F-SnO₂、10Ω/sq）上に塗布し、乾燥し、得られた乾燥物を500℃で30分間、空気中で焼成し、基板上に厚さ10μmの多孔質酸化チタン膜を形成した。次に、この多孔質酸化チタン膜を設けた基板と共に、[Ru(4,4'-ジカルボキシル-2,2'-ビピリジン)₂-(NCS)₂]で表される増感色素溶液中に浸漬し、80℃で還流を行いながら色素吸着処理を行った。

【0067】前記のようにして得た半導体電極とその対極とにより電解液をはさみこみ光電変換素子を構成した。この場合、対極としては、白金を20nm厚さで蒸着した導電性ガラスを用いた。両電極間の距離は0.1mmとした。これは、光電変換素子の外周部に0.1mm厚のフィルムを挟み込むことで調整した。電解液としては、テトラプロピルアンモニウムヨード（0.46M）とヨウ素（0.6M）を含むエチレンカーボネートとアセトニトリルとの混合液（容量混合比=80/20）を用いた。

【0068】比較例3

界面活性剤を含む水とアセチルアセトンとの混合液（容量混合比=20/1）中に酸化チタン粒子（日本アエロジル社製、P25、平均粒径20nm）を濃度約38wt%で、また、導電性粒子（平均軸比約60、粒径0.17μm）を濃度5wt%で混合し、分散させてスラリー液を調製した。次に、このスラリー液を厚さ1mmの導電性ガラス基板（旭硝子製、F-SnO₂、10Ω/sq）上に塗布し、乾燥し、得られた乾燥物を500℃で30分間、空気中で焼成し、基板上に厚さ10μmの多孔質酸化チタン膜を形成した。次に、この多孔質酸化チタン膜を設けた基板と共に、[Ru(4,4'-ジカルボキシル-2,2'-ビピリジン)₂-(NCS)₂]で表される増感色素溶液中に浸漬し、80℃で還流を行いながら色素吸着処理を行った。

【0069】前記のようにして得た半導体電極とその対極とにより電解液をはさみこみ光電変換素子を構成した。この場合、対極としては、白金を20nm厚さで蒸着した導電性ガラスを用いた。両電極間の距離は0.1mmとした。これは、光電変換素子の外周部に0.1mm厚のフィルムを挟み込むことで調整した。電解液としては、テトラプロピルアンモニウムヨード（0.46M）とヨウ素（0.6M）を含むエチレンカーボネートとアセトニトリルとの混合液（容量混合比=80/20）を用いた。

【0070】比較例4

界面活性剤を含む水とアセチルアセトンとの混合液（容量混合比=20/1）中に酸化チタン粒子（日本アエロジル社製、P25、平均粒径20nm）を濃度約38wt%で、また、導電性粒子（平均軸比約10、粒径30μm）を濃度5wt%で混合し、分散させてスラリー液を

調製した。次に、このスラリー液を厚さ1mmの導電性ガラス基板（旭硝子製、F-SnO₂、10Ω/sq）上に塗布し、乾燥し、得られた乾燥物を500℃で30分間、空気中で焼成し、基板上に厚さ10μmの多孔質酸化チタン膜を形成した。次に、この多孔質酸化チタン膜を設けた基板と共に、[Ru(4,4'-ジカルボキシル-2,2'-ビピリジン)₂-(NCS)₂]で表される増感色素溶液中に浸漬し、80℃で還流を行いながら色素吸着処理を行った。

【0071】前記のようにして得た半導体電極とその対極とにより電解液をはさみこみ光電変換素子を構成した。この場合、対極としては、白金を20nm厚さで蒸着した導電性ガラスを用いた。両電極間の距離は0.1mmとした。これは、光電変換素子の外周部に0.1mm厚のフィルムを挟み込むことで調整した。電解液としては、テトラプロピルアンモニウムヨード（0.46M）とヨウ素（0.6M）を含むエチレンカーボネートとアセトニトリルとの混合液（容量混合比=80/20）を用いた。

【0072】上記に従い作製した各光電変換素子試料に45mW/cm²のキセノンランプ光を照射し、光電変換効率を求めた。結果を下記の表1に要約して示す。

【0073】

【表1】

試料	光電変換効率 (%)
実施例1	7.1
実施例2	6.8
実施例3	6.5
比較例1	5.2
比較例2	3.0
比較例3	2.0
比較例4	1.9

【0074】前記の表1に示された結果から明らかなように、本発明による実施例1、2及び3の光電変換素子は、比較例1の従来の光電変換素子に比べて高い出力特性が得られる。これは、半導体層と電極と間に針状の導電性粒子を設けたことにより半導体層と電極と接触面積を増やすことができ、これにより半導体層と電極との界面に存在する抵抗損失の低減が図れたためと推察する。更に、実施例1に示すように平均軸比が8.0の針状導電性粒子を用いることで平均軸比3.0の針状導電性粒子を用いた実施例2よりも高い光電変換効率が得られる。また、実施例1に示すように短軸の外径が1μmの針状導電性粒子を用いることで短軸の外径が20μmの針状導電性粒子を用いた実施例3よりも高い光電変換効率が得られる。一方、半導体層内に細長形状の導電性粒子を存在させた実施例1、2及び3では、球状の導電性粒子を設けた比較例2よりも高い出力特性が得られる。前記については、導電性粒子が球状ではなく、細長形状であることにより、導電性粒子が半導体層内で孤立すること

がなくなり、その結果、導電性粒子が透明電極と同様の働きをし、半導体層と電極との界面に存在する抵抗損失の低減が図れたためと推察する。また、半導体層内に細長形状の導電性粒子を存在させた実施例 1、2 及び 3 では、平均軸比 60 の導電性粒子を設けた比較例 3 及び短軸の外径が $30\mu\text{m}$ の導電性粒子を設けた比較例 4 よりも高い出力特性が得られる。前記については、導電性粒子と透明電極との接触面積が十分に確保できないことが原因であると推察する。

【0075】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、半導体層中に細長形状の導電性粒子を混在させることにより、半導体層と透明電極の界面における抵抗損失を低減でき、優れた光電変換効率をもつ光電変換素子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の光電変換素子の一例の概要断面図である。

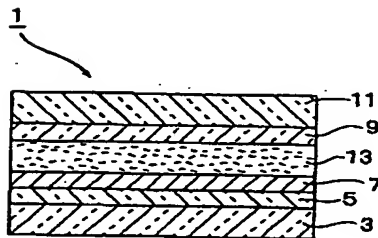
【図 2】図 1 に示された光電変換素子の部分拡大断面図である。

【図 3】従来技術の光電変換素子の部分拡大断面図である。

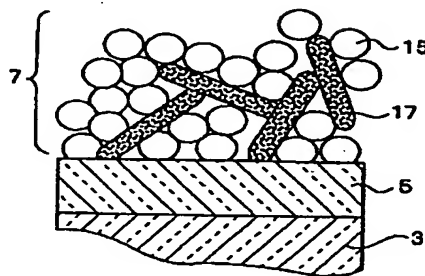
【符号の説明】

- 1 本発明の光電変換素子
- 3, 11 基板
- 5 電極
- 7 色素増感半導体層
- 9 対電極
- 13 電解質層
- 15 半導体粒子
- 17 細長形状導電性粒子

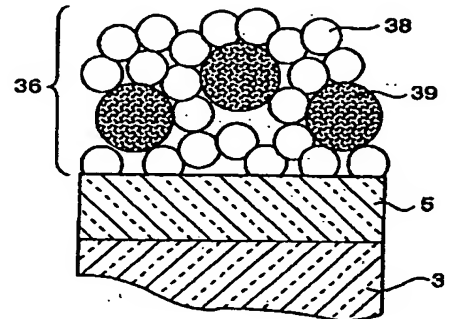
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72) 発明者 小川 容一

大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 88 号 日立マクセル株式会社内

(72) 発明者 山縣 聡

大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 88 号 日立マクセル株式会社内

Fターム(参考) 5F051 AA14 CB13 CB29

5H032 AA06 AS16 EE16 HH04